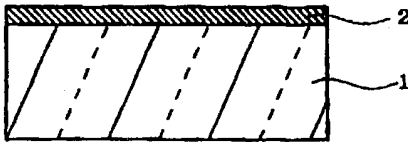
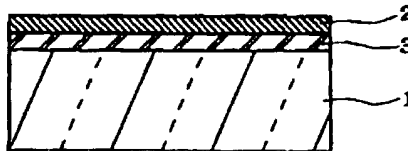




<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>B41M 5/30</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/08690</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年3月5日 (05.03.98)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/02967 <b>(22) 国際出願日</b> 1997年8月26日 (26.08.97) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/245512 1996年8月27日 (27.08.96) JP <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> ソニーケミカル株式会社 (SONY CHEMICALS CORP.) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋室町一丁目6番3号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 高橋秀明 (TAKAHASHI, Hideaki) [JP/JP] 原田利通 (HARADA, Toshimichi) [JP/JP] 〒322 栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 田治米登, 外 (TAJIME, Noboru et al.) 〒214 神奈川県川崎市多摩区三田一丁目26-28 ニューウェル生田ビル502号室 Kanagawa, (JP)		<b>(81) 指定国</b> JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title: THERMAL TRANSFER INK RIBBON</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 熱転写インクリボン  <b>(57) Abstract</b> A thermal transfer ink ribbon which has a good capability of thermal ink transfer onto a label having a low chemical polarity, such as one made of a polyolefin, and a matte label having a rough surface and, even when used with an end head printer, can yield high-quality images having excellent stain and solvent resistances. This ink ribbon comprises a substrate and an ink layer provided on one surface of the substrate and comprising a colorant and a binder containing a vinyl chloride resin. The vinyl chloride resin has at least either an epoxy group or a group of a salt of a strong acid on the backbone or the side chain. An intermediate layer which causes cohesive failure during thermal transfer is provided between the substrate and the ink layer.  <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;">(a)</div>  </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="margin-right: 20px;">(b)</div>  </div>		

(57) 要約

本発明は、ポリオレフィン系等の化学的極性の低いラベルや表面の粗いマットラベルに対しても、良好な熱転写性を有し、しかも優れた耐汚染性と耐溶剤性とを有する高品質の画像を、端面ヘッド型プリンタを使用した場合においても得ることができる熱転写インクリボンである。このインクリボンは、基材の片面に、着色剤と塩化ビニル系樹脂を含む結着剤とからなるインク層が形成されており、その塩化ビニル系樹脂として、主鎖又は側鎖にエポキシ基及び強酸塩基の少なくともいずれかを有するものを使用する。基材とインク層との間に、熱転写の際に凝集破壊する中間層を設けることが好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・エルヴェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア田ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				

## 明 細 書

## 熱転写インクリボン

## 技術分野

本発明は、被転写体としてプラスチックフィルムに好適に適用することのできる熱転写インクリボンに関するものである。より詳しくはポリオレフィンフィルムなどの化学的極性が低いプラスチックフィルムや表面粗度の粗いマットフィルムに対しても良好な転写性を示し、しかも耐溶剤性に優れた画像を形成することができる熱転写インクリボンに関する。

## 背景技術

単票、ラベル、カード等の被転写体に文字やバーコード像を印刷するために、従来より熱転写インクリボンが広く用いられており、その構造は、一般的に第1(a)に示すように、ポリエステル等の基材1の片面に、着色剤とワックスなどの結着剤とからなる熱溶融性のインク層2が形成されたものとなっている。

ところで、文字やバーコード像等の熱転写画像に対して耐汚染性や耐溶剤性が要求される場合、熱転写インクリボンの熱溶融性のインク層2の結着剤として、ワックスに代えてあるいはそれと共にポリエステル樹脂（特開平5-16535号公報等）や塩化ビニル系樹脂（特開平7-76178号公報、特公平3-18837号公報等）等の熱可塑性樹脂が使用されており、このようなインク層を有する熱転写インクリボンは樹脂系リボンと称されている。

このような樹脂系リボンは、インク層2の強靱性が高いという特徴を

有する。そのためこのインク層 2 から形成された転写画像については、高い耐汚染性と耐溶剤性とを期待することができる。

しかし、インク層 2 中の熱可塑性樹脂の割合によっては、被転写体に対する転写性が低下する傾向がある。特に、被転写体として紙ではなく、耐久性や耐溶剤性の良好なプラスチック性のラベルやカードを使用した場合には、その傾向が著しい。このため、樹脂系リボンを製造する際に、インク層 2 の厚みを  $1.0 \mu\text{m}$  以下に薄く形成し、更に基材 1 とインク層 2 との間に、熱転写の際に凝集破壊する中間層 3 (第 1 図 (b)) あるいは剥離する剥離層 (図示せず) を形成することにより転写感度を向上させることが行われている。

しかしながら、従来の樹脂系リボンには、熱転写性、耐溶剤性、あるいはプリンタ適性について問題がある。即ち、前述したように、樹脂系リボンのインク層 2 は薄く形成されているので、画像濃度を低下させないようにするためにインク層 2 中に多量の着色剤を充填させる必要がある。このため、樹脂系リボンの熱転写性や耐溶剤性が低下するという問題ある。従って、バーコード像等の画像の正確さが要求される分野において樹脂系リボンを使用することは非常に困難となる。

また、被転写体としてプラスチック製のラベルやカードを使用する場合、それに対して良好な密着性を有する樹脂、一般にはラベル等に使用する熱可塑性樹脂と同種類の熱可塑性樹脂をインク層 2 の結着剤として選択する必要がある。しかし、ラベルの種類は無数にあり、ラベルの交換とともに樹脂系リボンも交換するという繁雑さがある。

また、化学的極性が低いポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂等からなるラベル、あるいは表面粗度の粗いマットフィルムラベルは、インク層 2 の結着剤の種類に拘らずインク層 2 の熱転写性を向上させることは困難である。

ところで、最近、第2図に示すように、熱転写プリンタの発熱素子21を、熱ヘッド基板22のインクリボン23の移動方向(図中矢印)側端部に形成した、いわゆる端面ヘッド型プリンタが、熱転写インクリボンの熱転写性を向上させるプリンタとして注目されている。このプリンタは、インク層の凝集力が低下している熱溶融状態又は熱軟化状態において、インクリボン23と被転写体24との剥離する角度 $\theta$ を従来型のプリンタの場合に比べ大きくとることにより、インク層の転写性の向上を試みたものである。

しかし、この端面ヘッド型プリンタに従来の樹脂系リボンを適用すると、インク層2が基材1からシャープに剥離して転写するのではなく、インク層2中で凝集破壊し、そのため得られる画像の転写濃度が低下するという問題があった。

本発明は、以上の従来技術の問題を解決しようとするものであり、ポリオレフィン系等の化学的極性の低いラベルや表面の粗いマットラベルに対しても、良好な熱転写性を有し、しかも優れた耐汚染性と耐溶剤性とを有する高品質の画像を、端面ヘッド型プリンタを使用した場合においても得ることができる熱転写インクリボンを提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者は、熱転写インクリボンのインク層の結着剤として、主鎖又は側鎖にエポキシ基及び強酸塩基の少なくともいずれか一方を有する塩化ビニル系樹脂を使用することにより、上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、基材の片面に、塩化ビニル系樹脂を含む結着剤と着色剤とからなるインク層が形成されている熱転写インクリボンにおいて、

該塩化ビニル系樹脂がその主鎖又は側鎖にエポキシ基及び強酸塩基の少なくともいずれかを有することを特徴とする熱転写インクリボンを提供する。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、熱転写インクリボンの断面図である（同図（a）及び同図（b））。第2図は、端面ヘッド型プリンタの熱ヘッド近傍の概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の熱転写インクリボンは、従来の熱転写インクリボンと基本的に同じ構造を有している。即ち、本発明の熱転写インクリボンは、第1図（a）に示すように、基材1上に着色剤と塩化ビニル系樹脂を含む結着剤とからなるインク層2が形成された構造を有する。

ここで、インク層2の結着剤として、エポキシ基及び強酸塩基の少なくともいずれか一方を、好ましくは双方を主鎖又は側鎖に有する塩化ビニル系樹脂を使用する。このように、極性の高い官能基を有する塩化ビニル系樹脂を結着剤として含有しているので、被転写体表面とインク層2との結合が強力になり、インク層2内に多量に着色剤を含有させた場合においても、また、プラスチックラベルの種類や表面性に拘らず優れた転写性を実現することができる。しかも、インク層2内において、着色剤表面の官能基と結着剤のエポキシ基や強酸塩基とは強力に結合するので、インク層2に多量に着色剤を含有させた場合においても、インク層2の耐汚染性や耐溶剤性を向上させることができる。

本発明において使用する塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニルのホモポリマーでもよく、塩化ビニルと他のモノマーとの共重合樹脂であつ

てもよい。この場合、他のモノマーがエポキシ基及び強酸塩基の少なくともひとつを有することが好ましい。

なお、塩化ビニル系樹脂の主鎖又は側鎖にエポキシ基を導入させるためには、例えば、(イ) 塩化ビニルと共重合可能なエポキシ基含有単量体と共重合させる方法、(ロ) 塩化ビニルと共重合可能な水酸基を有する単量体を共重合させ、その後水酸化アルカリで脱塩酸反応をさせる方法、(ハ) 二重結合を有する塩化ビニルに有機過酸を反応させる方法に従って導入することができる。

エポキシ基含有単量体としては、アリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル等の不飽和アルコールのグリシジルエーテル類、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジル-*p*-ビニルベンゾエート、メチルグリシジルイタコネート、グリシジルエチルマレート、グリシジルビニルスルホネート、グリシジル(メタ)アクリルスルホネートなどの不飽和酸のグリシジルエステル類、ブタジエンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、2-メチル-5, 6-エポキシヘキセンなどのエポキシオレフィン類などを挙げることができる。

また、本発明における強酸塩基とは、例えば、 $\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{SO}_4\text{M}$ 、 $\text{PO}_4\text{M}_2$  (このMはアルカリ金属または $\text{NH}_4$ ) 等を挙げるができる。

塩化ビニル系樹脂に強酸塩基を導入させるには、例えば、塩化ビニルと、塩化ビニルと共重合可能な強酸塩基含有単量体とを共重合させることにより導入することができる。

強酸塩基含有単量体のうち $\text{SO}_3\text{M}$ を有するものの例としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2

ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、3ーアリロキシー2ーヒドロキシプロパンスルホン酸などの酸のアルカリ金属塩やアンモニウム塩等を挙げることができる。 $\text{SO}_4\text{M}$ を有するものの例としては、(メタ)アクリル酸ー2ー硫酸エチル、3ーアリロキシー2ーヒドロキシプロパン硫酸などの酸のアルカリ金属塩やアンモニウム塩を挙げることができる。 $\text{PO}_4\text{M}_2$ を有するものの例としては、(メタ)アクリル酸ー3ークロロー2ーリン酸プロピル、(メタ)アクリル酸ー3ークロロー2ーリン酸エチル、3ーアリロキシー2ーヒドロキシプロパンリン酸などの酸のアルカリ金属塩やアンモニウム塩を挙げることができる。

なお、本発明で使用する塩化ビニル系樹脂としては、市販品を使用することができ、例えば、MR110、MR112、MR113、MR104等の商品名で特定される日本ゼオン株式会社製の塩化ビニル共重合体を使用することができる。

以上説明した塩化ビニル系樹脂のみでインク層2の結着剤を構成してもよいが、結着剤の少なくとも20重量%配合すれば本発明の効果が得られる。ここで、本発明で使用する塩化ビニル系樹脂と併用可能な樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ニトロセルロース、ケトン樹脂、スチレン樹脂、塩素化ポリオレフィン（例えば、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン）等を挙げることができる。中でも、本発明の効果を維持したままインク層2の転写性を向上させるためには、塩素化ポリオレフィン、特に数平均分子量約5,000～約10,000の塩素化ポリオレフィンを好ましく使用することができる。このような数平均分子量の塩素化ポリオレフィンは、結着剤中に少なくとも50重量%含有させることにより、インク層2の転写性を著しく向上させることができる。

また、インク層2において、結着剤に対する着色剤の重量比率（着色



剤／結着剤)は、比率が小さすぎると画像濃度が十分でなく、大きすぎるとインク層2あるいは画素の耐溶剤性が不十分となるので、好ましくは0.5～4.0であり、より好ましくは1.0～2.0であり、この1.0～2.0の範囲においては、画像濃度と耐溶剤性のバランスが非常に良好となる。

インク層2に含有させる着色剤としては、従来の熱転写インクリボンにおいて用いられているものを使用することができ、例えば、カーボンブラック、カラー顔料、例えば、カーミン6B(マゼンタ)、イエローGL(イエロー)、ブルー4040(シアン)、オレンジG(オレンジ)等を使用することができる。

インク層2の厚みは、他の構成材、例えば、基材1や後述する中間層3との関係及び画像濃度等を考慮して適宜選択されるが、一般に0.3～2.5 $\mu\text{m}$ 、実用的には1.0 $\mu\text{m}$ 以下である。

本発明において使用する基材1としては、従来の熱転写インクリボンにおいて用いられているものを使用することができ、例えば、コンデンサ紙や硫酸紙のような紙基材や、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリカーボネート等のプラスチック基材を使用することができる。

基材1の厚みは、一般に2～12 $\mu\text{m}$ であり、実用的には3.5～6 $\mu\text{m}$ である。

以上、第1図(a)を参照しながら、基材1上にインク層2が形成された態様の熱転写インクリボンについて説明したが、熱転写インクリボンの端面ヘッド型プリンタ適性をより向上させる場合には、インク層2自体の凝集破壊を防いで良好な転写を実現するために、基材1とインク層2との間に、熱転写の際に凝集破壊する層として中間層3を形成することが好ましい(第1図(b))。このような中間層3を設けることに

より、転写性が向上するのみならず、平時には両層に対して良好に接着しているので、インク層2の切れや箔落ち現象を防止することができる。

中間層3の材料としては、インク層2の融点又は軟化点より低い融点又は軟化点を有する熱溶融物質を好ましく使用することができ、具体的には、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等のワックス類や、EVA、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂を単独で又は混合して使用することができる。

中間層3の厚みは、他の構成要素、例えば基材1やインク層2の構成材料や印字条件等を考慮して適宜選択することができ、一般的にはインク層2より厚みが厚い方が凝集破壊しやすい傾向があるが、通常の熱転写プリンタに適用する場合には0.2～0.7  $\mu\text{m}$ で十分な効果が得られる。端面ヘッド型プリンタに適用する場合には、0.5～1.5  $\mu\text{m}$ と厚く形成することが好ましい。

なお、本発明の熱転写インクリボンにおいて、基材1のインク層2の非形成面に、公知のシリコン共重合体やシリコンオイルからなる耐熱滑性層を形成することができる。これにより、熱転写インクリボンの走行性が向上する。ここで、耐熱滑性層の厚みは、通常0.1～0.5  $\mu\text{m}$ である。

本発明の熱転写インクリボンは、常法に従って作製することができる。例えば、フィルム状の基材に、中間層形成用組成物をグラビアコーティング等により形成し、更に、その上にインク層形成用組成物をグラビアコーティング等により形成すればよい。

以上説明した本発明の熱転写インクリボンは、ポリオレフィン系等の化学的極性の低いラベルや表面の粗いマットラベルに対しても、良好な熱転写性を有し、しかも優れた耐汚染性と耐溶剤性とを有する高品質の

画像を、端面ヘッド型プリンタを使用した場合においても提供することができる。

## 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

### 実施例 1

(熱転写インクリボンの作製)

#### (1) 耐熱滑性層の形成

基材フィルムとして厚さ 5.0  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルム (帝人 (株) 製) を用意し、その片面に、第 1 表の耐熱滑性層形成用組成物をグラビアコートにより塗工し、乾燥炉で溶剤を除去することにより耐熱滑性層を形成した。乾燥後の塗布量は 0.1  $\text{g}/\text{m}^2$  であった。

第 1 表

成分	重量部
アクリル-シリコングラフトポリマー	1.2
イソシアネート	0.8
メチルエチルケトン	7.8
トルエン	2.0

#### (2) 中間層の形成

耐熱滑性層と反対側の基材フィルム面に、第 2 表の中間層形成用組成物をグラビアコートにより塗工し、乾燥炉で溶剤を除去することにより中間層を形成した。乾燥後の塗布厚は、0.7  $\mu\text{m}$  であった。

第2表

成分	重量部
カルナバワックス	10
エチレン-酢酸ビニル共重合体	10
トルエン	80

## (3) インク層の形成

中間層上に、第3表のインク層形成用組成物をグラビアコートにより塗工し、乾燥炉で溶剤を除去することによりインク層を形成した。インク層の乾燥後の膜厚は、 $0.3\mu\text{m}$ であった。これにより、4層構成の熱転写インクリボンを得た。

なお、熱転写インクリボン全体の塗布量は $1.1\mu\text{m}$ であった。

第3表

成分	重量部
塩化ビニル系樹脂*1	5
カーボンブラック	5
メチルエチルケトン	90

\*1：特開平1-232523号公報の参考例1に従って製造した樹脂（日本ゼオン社製のMR110に相当する。）

## 実施例2～6、比較例1～2

（熱転写インクリボンの作製）

インク層の塩化ビニル系樹脂と着色剤との比率を第4表に示すように

変化させた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 ～ 5 の熱転写インクリボンを作製した。また、熱転写時に凝集破壊する中間層の厚みを表 4 に示す厚みとする以外は、実施例 1 と同様にして実施例 6 の熱転写インクリボンを作製した。

また、インク層の結着剤として、エポキシ基及び強酸塩基のいずれも持たない樹脂を使用した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 ～ 2 の熱転写インクリボンを作製した。

#### (評価)

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 2 の熱転写インクリボンを用いて、以下の印字条件により評価サンプルを作製した。作製した評価サンプルを以下の評価項目について評価した。その結果を第 4 表に示す。

#### 印字条件

- プリンタ： B-572-QP (端面ヘッド型) , TEC (株) 製  
印字速度： 3 inch/sec  
画像パターン： バーコードパターン像及びペタパターン像 (画像濃度用)  
被転写体： a) FLEXCON PE380FW (ポリエチレン製マットラベル, FLEXCON 社製)  
b) FASSON TRANSCODE S475 (ポリオレフィンラベル, FASSON 社製)  
c) 7816 (ポリエステルラベル, 3M 社製)

#### (評価項目)

##### 転写性：

被転写体に所定のバーコード像を印字し、像の正確性をチェッカー (レーザチェック：Symbol 社製) により測定した。所定のパターンが読み取れた場合は○、そうでないものは×と評価した。

##### 耐溶剤性 (耐久性)：

綿布に各種溶剤をしみ込ませたものを、ラビングテスターによりバー

コード像と5回擦り合わせ、像の崩れ度合いを目視により確認した。像に傷が無いものを○、像に若干の傷があるものを△、像自身がはぎ取られたものを×と評価した。なお、実用上は△又は○に評価されればよい。

画像濃度：

マクベスTR 9 2 4を使用して画像濃度を測定した。なお、画像濃度の測定誤差は±0.1程度である。

凝集破壊の有無：

熱転写の際にインク層が凝集破壊しているかどうか目視確認した。

第4表

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
(インク層 (0.3 $\mu$ m厚))								
塩化ビニル系樹脂*1	50	33	25	20	60	50	—	—
塩酢酸ビ共重合体*2	—	—	—	—	—	—	50	—
ポリエステル樹脂*3	—	—	—	—	—	—	—	50
カーボンブラック	50	66	75	80	40	50	50	50
中間層の厚み ( $\mu$ m)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7
(評価結果)								
転写性 a) マットラベル	○	○	○	○	○	○	×	○
b) ポリオレフィンラベル	○	○	○	○	○	○	×	×
c) ポリエステルラベル	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性 a) マットラベル	○	○	△	△	○	○	—	×
b) ポリオレフィンラベル	○	○	△	△	○	○	—	—
c) ポリエステルラベル	○	○	○	○	○	○	○	○
画像濃度 [a) マットラベル]	1.60	1.75	1.90	1.90	1.45	1.55	—	1.60
インク層の凝集破壊	無	無	無	無	無	若干有	無	無

\*1: MR110、日本ゼオン社製

\*2: 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (ソルバイン、積水化学 (株) 製)

\*3: ポリエステル樹脂 (UE3500、ユニチカ (株) 製)

## (結果)

第4表からわかるように、本発明の実施例1の熱転写インクリボンは、被転写体の材料の化学的極性の高い低いに拘らず良好な転写性を示し、更に各種ラベルにおける耐溶剤性及び画像濃度も良好であった。また、中間層が凝集破壊してインク層の凝集破壊を防いでいた。

また、実施例2～6の熱転写インクリボンも、転写性、画像濃度及び耐溶剤性について良好な結果を示した。また、実施例2～5の熱転写インクリボンは熱転写の際にインク層が凝集破壊しなかった。実施例6については、中間層の厚みが薄いために、わずかにインク層の凝集破壊が観察されたが、実用上問題のないレベルであった。従って、中間層の厚みは0.3  $\mu\text{m}$ 以上が好ましいことがわかる。

なお、P（樹脂）／B（カーボンブラック）比が、3以上の実施例3及び4の場合には耐溶剤性が低下する傾向があり、P／B比が1未満の実施例5の場合には画像濃度が低下する傾向が見られた。従って、P／B比は1～3が好ましいことがわかる。

一方、比較例1の熱転写インクリボンの場合、インク層の結着剤として使用した塩酢ビ共重合体は、実施例1～6において使用した結着剤である塩化ビニル系樹脂と異なり、エポキシ基及び強酸塩基のいずれも含有していない。このため、第4表に示したインク層厚（0.3  $\mu\text{m}$ ）と従来に比べ高いカーボン含有量（50重量%）という条件下では、ポリエステルラベルを除きポリオレフィンラベルにもマットラベルにも転写できないものであった。なお、ポリエステルラベルに印字されたバーコード像の耐溶剤性は不十分なものであった。

また、比較例2の熱転写インクリボンの場合、インク層の結着剤としては従来から使用されているポリエステル樹脂を用いているために、マットラベルとポリエステルラベルに対しては転写性及び画像濃度につい



ては問題はないが、ポリオレフィンラベルに対しては転写できなかった。しかも、画像濃度を向上させるためにカーボンブラックをインク層中に50重量%で配合しているので、マットラベルに印字されたバーコード像の耐溶剤性は不十分なものであった。

#### 実施例7

熱転写インクリボンのインク層形成用組成物として、第5表の組成のものを使用する以外は、実施例1と同様に熱転写インクリボンを作製した。

第5表

成分	重量部
塩化ビニル系樹脂*1	2
塩素化ポリプロピレン*4	3
カーボンブラック	5
メチルエチルケトン	80
トルエン	10

\*1： 第3表に同じ

\*4： スーパークロン602、日本製紙社製

#### (評価)

実施例7の熱転写インクリボンを用いて、以下の印字条件により評価サンプルを作製した。作製した評価サンプルの転写性について実施例1と同様に評価した。その結果、印字電圧が標準電圧よりも約0.4V高い場合には、実施例1及び7の双方の評価サンプルとも、優れた転写性を示したが、印字電圧が標準電圧である場合には実施例1の評価サン

ルよりも実施例7の評価サンプルの方がより良好な転写性を示した。このことから、インク層の結着剤として塩素化ポリプロピレンを使用することがより好ましいことがわかった。

#### 印字条件

プリンタ： 実施例1と同様

印字速度： 実施例1と同様

印字電圧： 標準電圧及び標準電圧より約0.4V高い電圧

画像パターン： 実施例1と同様

被転写体： FLEXCON PE380FW(ポリエチレン製マットラベル、FLEXCON社製)

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明の熱転写インクリボンは、良好な転写性と転写画像の耐溶剤性を向上させることができるので、化学的極性の低いポリオレフィン系のラベルや表面性の粗いマットラベルに適したインクリボンである。特に、正確な画像が要求されるバーコード像の印字に好適である。

更に、本発明の熱転写インクリボンによりポリエステルラベルのような化学的極性の高いラベルに対して形成した画像も良好な耐溶剤性を示すので、ラベルの変更に伴いインクリボンをその都度交換する操作を実質的に省略することができる。従って、本発明の熱転写インクリボンは印字操作を高い効率で行うことができる。

また、本発明の熱転写インクリボンは、インク層の着色剤の含有量が多いときでも熱転写性や耐溶剤性が低下しないので、インク層の厚みを薄くすることが可能となり、製造コストやランニングコストを低減することができる。

なお、本発明の熱転写インクリボンにおいて基材とインク層との間に、熱転写の際に凝集破壊する中間層を形成した場合には、いわゆる端面ヘッド型のプリンタに好ましく適用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 基材の片面に、塩化ビニル系樹脂を含む結着剤と着色剤とからなるインク層が形成されている熱転写インクリボンにおいて、該塩化ビニル系樹脂がその主鎖又は側鎖にエポキシ基及び強酸塩基の少なくともいずれかを有することを特徴とする熱転写インクリボン。
2. 該塩化ビニル系樹脂が塩化ビニルと他のモノマーとの共重合樹脂であって、他のモノマーがエポキシ基及び強酸塩基の少なくともいずれかを有する請求の範囲第1項記載の熱転写インクリボン。
3. エポキシ基を有する該他のモノマーが、不飽和アルコールのグリシジルエーテル類、不飽和酸のグリシジルエステル類又はエポキシオレフィン類である請求の範囲第2項記載の熱転写インクリボン。
4. 不飽和アルコールのグリシジルエーテル類が、アリルグリシジルエーテル又はメタクリルグリシジルエーテルである請求の範囲第3項記載の熱転写インクリボン。
5. 不飽和酸のグリシジルエステル類が、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルー p-ビニルベンゾエート、メチルグリシジルイタコネート、グリシジリエチルマレート、グリシジルのビニルスルホネート、又はグリシジル（メタ）アクリルスルホネートである請求の範囲第3項記載の熱転写インクリボン。
6. エポキシオレフィン類が、ブタジエンモノオキサイド、ビニルシ

クロヘキセンモノオキサイド又は2-メチル-5, 6-エポキシヘキセンである請求の範囲第3項記載の熱転写インクリボン。

7. 該他のモノマーが有する強酸塩基が、 $\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{SO}_4\text{M}$ 、又は $\text{PO}_4\text{M}_2$ （Mはアルカリ金属又は $\text{NH}_4$ ）である請求の範囲第2項記載の熱転写インクリボン。

8.  $\text{SO}_3\text{M}$ を有する該他のモノマーが、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、もしくは3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩である請求の範囲第7項記載の熱転写インクリボン。

9.  $\text{SO}_4\text{M}$ を有する該他のモノマーが、（メタ）アクリル酸-2-硫酸エチルもしくは3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパン硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩である請求の範囲第7項記載の熱転写インクリボン。

10.  $\text{PO}_4\text{M}_2$ を有する該他のモノマーが、（メタ）アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、（メタ）アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸エチル、又は3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩である請求の範囲第7項記載の熱転写インクリボン。

11. 該塩化ビニル系樹脂が、エポキシ基及び強酸塩基の双方を有す

る請求の範囲第1項記載の熱転写インクリボン。

12. 結着剤が、ポリエステル、ポリウレタン、ニトロセルロース、ケトン樹脂、スチレン樹脂又は塩素化ポリオレフィンを含む請求の範囲第1項記載の熱転写インクリボン。

13. 結着剤が、塩素化ポリオレフィンを含む請求の範囲第12項記載の熱転写インクリボン。

14. 塩素化ポリオレフィンが、塩素化ポリエチレン又は塩素化ポリプロピレンである請求の範囲第13項記載の熱転写インクリボン。

15. 塩素化ポリオレフィンの数平均分子量が、約5,000～約10,000である請求の範囲第13項記載の熱転写インクリボン。

16. 塩素化ポリオレフィンの結着剤中の含有量が、少なくとも50重量%である請求の範囲第13項記載の熱転写インクリボン。

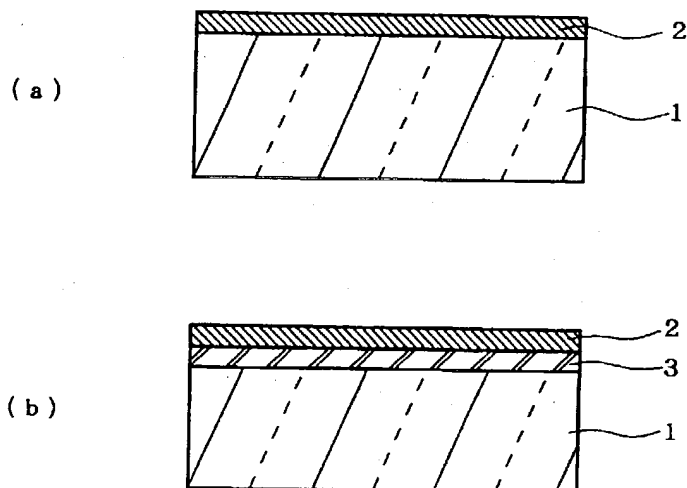
17. 結着剤に対する着色剤の重量比率（着色剤／結着剤）が、0.5～4.0である請求の範囲第1項に記載の熱転写インクリボン。

18. 結着剤に対する着色剤の重量比率（着色剤／結着剤）が、1.0～2.0である請求の範囲第12項記載の熱転写インクリボン。

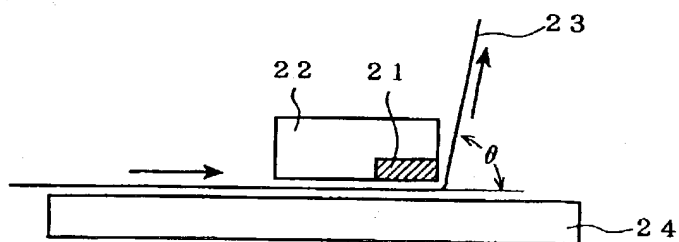
19. 該基材と該インク層との間に、熱転写の際に凝集破壊する中間層が形成されている請求の範囲第1項に記載の熱転写インクリボン。

1 / 1

第 1 図



第 2 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02967

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B41M5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> B41M5/30, B41M5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-16533, A (Ricoh Co., Ltd.), January 26, 1993 (26. 01. 93), Claim; page 3, lines 12 to 37 (Family: none)	1 - 6
Y	JP, 7-251572, A (Eastman Kodak Co.), October 3, 1995 (03. 10. 95), Claim & US, 5429906, A & EP, 673788, B1	7 - 8
Y	JP, 7-329427, A (Kao Corp.), December 19, 1995 (19. 12. 95), Claim (Family: none)	12, 17-19
A	JP, 60-24996, A (Konica Corp.), February 7, 1985 (07. 02. 85) (Family: none)	1, 12
A	JP, 63-42891, A (Tomiyoshi Fukue), February 24, 1988 (24. 02. 88), Claim (Family: none)	17, 19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 6, 1997 (06. 11. 97)

Date of mailing of the international search report

November 18, 1997 (18. 11. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02967

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-15965, A (Hitachi Maxell, Ltd.), January 25, 1994 (25. 01. 94), Claim (Family: none)	7-8, 10-11
EA	JP, 8-337066, A (Fujicopian Co., Ltd.), December 24, 1996 (24. 12. 96), Claim; page 4, lines 42 to 48; page 5, lines 29 to 34 (Family: none)	1 - 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>8</sup> B41M5/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> B41M5/30

Int. Cl<sup>8</sup> B41M5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J.P. 5-16533, A (株式会社リコー), 26. 1月, 1993 (26. 01. 93), 特許請求の範囲, 第3頁, 第12-37行 (ファミリーなし)	1-6
Y	J.P. 7-251572, A (イーストマン コダック カンパニー), 3. 10月, 1995 (03. 10. 95), 特許請求の範囲&U.S. 5429906, A&EP, 673788, B1	7-8
Y	J.P. 7-329427, A (花王株式会社), 19. 12月, 1995 (19. 12. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12, 17-19
A	J.P. 60-24996, A (コニカ株式会社), 7. 2月, 1985 (07. 02. 85) (ファミリーなし)	1, 12
A	J.P. 63-42891, A (堀江留吉), 24. 2月, 1988 (24. 02. 88), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	17, 19
A	J.P. 6-15965, A (日立マクセル株式会社), 25. 1月, 1994 (25. 01. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7-8, 10-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 11. 97

国際調査報告の発送日

18.11.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

印

2H

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	J P, 8-337066, A (フジコピアン株式会社), 24. 12月, 1996 (24. 12. 96), 特許請求の範囲, 第4頁, 第42-48行, 第5頁, 第29-34行 (ファミリーなし)	1-6